

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	27 SEP 2000
WIPO	PCT

EP 00107989

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 199 39 785.6**Anmeldetag:** 21. August 1999**Anmelder/Inhaber:** Schott Glas, Mainz/DE**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von
farbigen Gläsern**IPC:** C 03 B 5/173**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 31. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

R. Schäfer

Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von farbigen Gläsern

Der Glasherstellungsprozeß beginnt mit dem Einschmelzen von sogenanntem Gemenge oder von Scherben. Das Schmelzen wird im allgemeinen in einer Schmelzwanne durchgeführt. Diese ist aus Feuerfestmaterial gemauert. Dabei werden Temperaturen bis zu 1650° C erreicht.

5 An den Schmelzprozeß schließt sich ein Läuterprozeß an. Dieser dient dazu, physikalisch oder chemisch gebundene Gase aus der Schmelze auszutreiben. Dabei werden besonders hohe Temperaturen von bis zu 3000° C angestrebt.

Will man farbige Gläser herstellen, so wird der Farbstoff dem gesamten Prozeß bereits zu einem frühen Stadium zugesetzt, nämlich dem Gemenge oder den Scherben beim Schmelzprozeß. Dieses frühe Zugeben des Farbstoffes hat den Sinn, eine möglichst innige Durchmischung des gesamten Eintrages zu erhalten, somit Farbstoff einerseits und Glas andererseits, um Schlieren zu vermeiden.

15 Einschmelzwannen haben ein relativ großes Volumen. Bei relativ kleinen Chargen mit unterschiedlich gefärbten Gläsern ist ein relativ häufiger Austausch des Inhalts der Einschmelzwanne notwendig. Der Austausch muß ein vollständiger sein, um unerwünschte Abweichungen von der angestrebten nachfolgenden Farbe zu vermeiden. Im Hinblick auf das genannte große Volumen der Einschmelzwanne dauert der Austausch entsprechend lange Zeit. Dies bedeutet, daß der Wechsel von einer Farbe auf eine andere mit langen Ausfallzeiten verbunden ist. Ein schnelles Reagieren auf Kundenwünsche und auf neue Anforderungen bezüglich Färbungen ist nicht möglich.

Es wurde auch schon versucht, den Farbstoff erst nach dem Einschmelzbecken der Schmelze zuzuführen. Dabei ist jedoch die Homogenisierung nicht immer gewährleistet.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, mit welchen auch häufige Farbwechsel möglich sind, ohne daß es zu langen Ausfallzeiten kommt, und zwar bei einer guten Durchmischung von Farbstoff und Glas.

Diese Aufgabe wird durch die unabhängigen Ansprüche gelöst.

Die Erfinder haben erkannt, daß eine Zugabe von Farbstoff auch nach dem Einschmelzbecken bei Erfüllung der genannten Aufgabe dann möglich ist, wenn dem Einschmelzbecken ein mit Hochfrequenz beheizter Skultiegel

15 nachgeschaltet ist. Ein solcher Skultiegel ist beispielsweise aus DE 33 16 546 C1 bekannt geworden. Er weist eine Wandung auf, die aus einem Kranz von vertikalen Metallrohren gebildet ist, die wassergekühlt sind. Dabei verbleibt jeweils zwischen zwei einander benachbarten Metallrohren ein schlitzartiger Zwischenraum. Das vom Schwingkreis einer Spule erzeugte elektromagnetische Hochfrequenzfeld durchdringt die gekühlte Wand ohne - beziehungsweise mit wenig - Verlusten und steht in der heißen, elektrisch leitfähigen Schmelze zur Erzeugung von Wirbelströmen und damit von joulescher Wärme zur Verfügung.

25 Im Skultiegel treten starke Konvektionsströmungen auf. Die Schmelze ist nämlich aufgrund der Wasserkühlung an den Wänden des Skultiegels in engen Zonen sehr kalt, während sie nur wenige Millimeter hiervon entfernt durch die Absorption von elektromagnetischer Energie extrem heiß ist.

30 Diese großen Temperaturgradienten, die innerhalb einer Strecke von wenigen Millimetern bis zu 1500° C und mehr erreichen können, führen zum Einsetzen

von extrem schnellen Konvektionswalzen und damit zu einer sehr heftigen und effektiven Durchmischung der Schmelzbereiche. Die Durchmischung bewirkt nicht nur einen Temperatur- und Dichteausgleich sondern insbesondere auch den hier erwünschten Ausgleich der unterschiedlich 5 chemischen Synthesen (Massenaustausch) und damit eine Homogenisierung der Färbung.

Weiterhin kann die Viskosität der Schmelze in einem solchen Skull-Aggregat, 10 in dem keine Temperaturgrenzen durch Korrosion des Wandmaterials vorgegeben sind, nahezu beliebig erniedrigt werden, was die Konvektion weiter verstärkt und damit die Durchmischung erleichtert. Optimale Viskositäten für eine effektive Durchmischung liegen im Bereich kleiner 10^2 dPas, was bei vielen hochschmelzenden Glassystemen - wie z.B. den Alumosilicatgläsern und Glaskeramiken - Temperaturen über 1700° C erfordert. Solche 15 Temperaturen sind mit klassischen Aggregaten aufgrund der Korrosion der Feuerfestmaterialien nicht zugänglich. In HF-beheizten Skulltiegeln sind solche Schmelztemperaturen vollkommen unproblematisch erreichbar.

Gemäß der Erfindung wird somit der Farbstoff hinter dem Einschmelzbecken 20 und vor einem mit Hochfrequenz beheizten Skulltiegel der Schmelze zugeführt. Der Farbstoff kann auch im Skulltiegel selbst zugeführt werden. Maßgeblich ist, daß der Farbstoff an einer solchen Stelle des Prozesses zugeführt wird, daß er noch von der genannten Konvektionswalze erfaßt und damit gründlich mit der Schmelze durchmischt werden kann.

25 Der Skulltiegel wird im allgemeinen ein Läutertiegel sein. Der Skulltiegel hat eine vertikale Achse. Es ist aber auch denkbar, den Farbstoff vor oder in einer Skullrinne zuzugeben, das heißt einer Rinne, die nach dem Skull-Prinzip aufgebaut ist und demgemäß einerseits wassergekühlte Rohre umfaßt, die die 30 Wandung der Rinne bilden, und andererseits eine Hochfrequenzspule, über welche Energie in den Rinneninhalt eingekoppelt wird.

Ausführungsbeispiele:

In diskontinuierlichen Tiegelversuchen mit Schmelzvolumina von 4 l bis 8 l wurden die Durchmischung in einem Skulldiegel am Beispiel einer 5 Alumosilikatglaskeramik untersucht. Den Schmelzen wurden bei 1800° C bis 2000° C Schmelztemperatur wenige Gramm eines oxidischen Farbstoff wie Kobaltoxid oder Vanadiumoxid direkt über die Schmelzoberfläche zugefügt. Maximal 5 Minuten nach der Zugabe des Farbstoffes wurde die Energiezufuhr ausgeschaltet und die Schmelze im Tiegel gekühlt. Der Tiegelinhalt war bereits nach dieser kurzen Verweilzeit nahezu vollkommen homogen durchfärbt. Lediglich im Bereich des Tiegelbodens, der bei diesen diskontinuierlichen Versuchen nicht an der Konvektion beteiligt ist, waren noch Inhomogenitäten zu beobachten, die jedoch bei einem kontinuierlichen Prozeß oder durch höhere Schmelztemperaturen ($T > 2000^{\circ} C$) ausgeschaltet 15 werden können.

In kontinuierlichen Prozessen kann entweder auch der Farbstoff pur oder aber auch ein mit Farbstoff hochdotiertes Glas der Schmelze zugefügt werden. Insbesondere bei Zufuhr über einen Schmelzriegel, der zwischen Einschmelzbereich und HF-Tiegel geschaltet wird, ist ein Glas aufgrund der Schmelzbarkeit dem reinen Farbstoff vorzuziehen. Auch die Dosierung ist hier in der Regel unkomplizierter. Bei Zufuhr über einen Stab, kann der Farbstoff entweder ebenfalls als Glaskomponente des Stabes eingeführt werden oder man verpreßt den Farbstoff mit einem Grundmaterial. 20

25 Die Erfindung ist anhand der Zeichnung näher erläutert. Darin ist schematisch folgendes dargestellt:

30 Die Figuren 1 bis 4 zeigen jeweils eine Anlage zum Erzeugen farbiger Gläser. Dabei erfolgt die Farbstoffzufuhr an verschiedenen Stellen.

In Figur 1 erkennt man eine Einschmelzwanne 1. Hierin befindet sich eine Glasschmelze mit einem Schmelzenspiegel 1.1.

An den Bodenbereich der Einschmelzwanne 1 schließt sich eine Rinne 2 an.

5 Diese mündet in den Bodenbereich eines Skulltiegels 3. Der Skulltiegel 3 ist von Wicklungen 3.1 einer Hochfrequenzspule umgeben. Man erkennt die schematisch dargestellte Konvektionswalze 3.2. Skulltiegel 3 dient dem Läutern der in Einschmelzwanne 1 hergestellten Schmelze.

0 Es schließt sich eine weitere Rinne 4 an. Diese führt aus dem oberen Bereich des Skulltiegels 3 geläuterte Schmelze einem Konditioniergefäß 5 zu. Dieses hat einen Auslaß 5.1.

15 Entscheidend ist, daß der Farbstoff dem Skulltiegel 3 zugefügt wird, und zwar aus einem Farbstoffbehälter 6, dessen Auslauf 6.1 in den Skulltiegel 3 mündet.

20 Die Anordnung ist relativ einfach. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die Konvektion im Skulltiegel 3 nur relativ begrenzt genutzt werden kann.

25 Die Ausführungsform gemäß Figur 2 ist im wesentlichen dieselbe, wie jene gemäß Figur 1. Ein Unterschied besteht jedoch in folgendem: Farbstoffbehälter 6 mit Auslauf 6.1 ist derart angeordnet, daß der Farbstoff 6.1 in die Verbindungsleitung 2 injiziert wird. Dies erreicht man dadurch, daß man den Druck im Farbstoffbehälter 6 ("Farbbeeder") geringfügig höher einstellt, als den Druck in der Verbindungsleitung 2. Je nach Dichte des zugefügten Farbkonzentrates muß der Schmelzenspiegel im Farbbeeder 6 gegenüber dem Schmelzspiegel 1.1 im übrigen System variiert werden. Ist die Dichte des Farbkonzentrates höher, als die Dichte der Glasschmelze, so ist 30 der Schmelzspiegel im Farbbeeder 6 gleich oder niedriger als im Einschmelzbereich zu wählen. Ist die Dichte des Farbkonzentrates niedriger,

5

als die Dichte der Glasschmelze, so muß der Schmelzstand des Konzentrates im Farbfeeder 6 höher als der Schmelzstand 1.1 in der Einschmelzwanne 1 gewählt werden. Die Zuführung des Farbkonzentrates kann entweder alleine oder durch den hydrostatischen Druck sowie die Viskosität des Konzentrates geregelt werden. Auch ist es denkbar, den Konzentrat-Zufuhrraum zusätzlich mit einer Über- oder Unterdruckregelung zu versehen, um die Farbstoffmenge unabhängig von der Schmelzstandsdifferenz und der Viskosität regeln zu können.

0

Der Tiegel kann beispielsweise aus Platin aufgebaut sein.

15

Der grundsätzliche Aufbau der Anlage gemäß Figur 3 ist derselbe, wie jener der Figuren 1 und 2. Ein Unterschied besteht darin, daß das Farbstoffkonzentrat mittels einer Rohrleitung 6.1 zugeführt wird, die nach Art einer Elektrode in die Schmelze eintaucht. Die Durchführung ist dabei luft- oder wassergekühlt, um die Dichtheit sicherzustellen. Beim Nachschieben von Farbkonzentrat wird die Kühlung bei Bedarf reduziert.

20

Figur 4 zeigt eine weitere Option des hier beschriebenen Farbfeeders 6. Die Einschmelzwanne 1 weist hierbei zwei Auslässe 1.2, 1.3 auf. Schematisch sind zwei Skulltiegel 3, 30 vorgesehen. Jedem Skulltiegel 3 beziehungsweise 30 ist ein Farbfeeder 6 beziehungsweise 60 zugeordnet. Diese Option erlaubt es, mit einer Wanne zeitgleich zwei verschiedene Farbgläser herzustellen. Statt zweier Auslässe 1.2 und 1.3 ist es möglich, auch drei oder mehrere Auslässe mit zugeordneten Farbfeedern und zugeordneten Skulltiegeln zu verwenden.

25

Die Pfeile 4 und 40 deuten an, daß die jeweiligen farbigen Gläser einer Weiterverarbeitung zugeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von farbigen Gläsern;
 - 1.1 es wird zunächst eine Schmelze aus Gemenge oder Glasscherben hergestellt;
 - 1.2 die Glasschmelze wird in wenigstens einem weiteren Gefäß weiterbearbeitet;
 - 1.3 im Zuge der Weiterbearbeitung wird die Schmelze einer Skulleinrichtung (Skullriegel oder Skullrinne) zugeführt;
 - 1.4 der Schmelze wird nach der Einschmelzstation, aber vor oder in der Skulleinrichtung ein Farbstoff zugeführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
 - 2.1 von der Einschmelzstation werden zwei oder mehrere Glasschmelzstränge abgezweigt;
 - 2.2 wenigstens einer der Glasschmelzstränge weist eine Skulleinrichtung auf;
 - 2.3 es wird eine Farbschmelze nach der Einschmelzstation, jedoch vor oder in der betreffenden Skulleinrichtung zugeführt.
3. Vorrichtung zum Herstellen farbiger Gläser;
 - 3.1 mit einem Schmelzgefäß (1) zum Erzeugen einer Schmelze aus Glasscherben oder aus Gemenge;
 - 3.2 mit einer dem Schmelzgefäß (1) nachgeschalteten Skulleinrichtung (3) (Skullriegel oder Skullrinne);
 - 3.3 mit einer Farbstoff-Zufuhreinrichtung (6, 6.1);
 - 3.4 die Farbstoff-Zufuhreinrichtung (6, 6.1) ist dem Schmelzgefäß (1) nachgeschaltet und der Skulleinrichtung (3) vorgeschaltet.
4. Vorrichtung zum Herstellen farbiger Gläser;

- 4.1 mit einem Schmelzgefäß (1) zum Herstellen einer Schmelze aus Glasgemenge oder Scherben;
- 4.2 mit einer dem Schmelzgefäß (1) nachgeschalteten Skulleinrichtung (3) (Skulltiegel oder Skullrinne);
- 5 4.4 mit einer Farbstoff-Zufuhreinrichtung (6, 6.1);
- 4.5 die Farbstoff-Zufuhreinrichtung (6, 6.1) ist der Skulleinrichtung (3) derart zugeordnet, daß der Farbstoff unmittelbar der in der Skulleinrichtung (3) enthaltenen Schmelze zugeführt wird.

0

- 5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß vom Schmelzgefäß (1) wenigstens zwei Stränge (1.2, 1.3) mit jeweils einer Skulleinrichtung (3, 30) und einer Farbzufuhreinrichtung (6, 6.1) nachgeschaltet sind.

Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von farbigen Gläsern Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zum Herstellen
5 farbiger Gläser.

Um eine besonders innige Durchmischung zu erzielen, dabei aber gleichzeitig
einen raschen Chargenwechsel zu ermöglichen, werden gemäß der Erfindung
die folgenden Verfahrensschritte angewandt:

0 es wird zunächst eine Schmelze aus Gemenge oder Glasscherben hergestellt;
die Glasschmelze wird in wenigstens einem weiteren Gefäß weiterbearbeitet;
im Zuge der Weiterbearbeitung wird die Schmelze einer Skulleinrichtung
(Skulltiegel oder Skullrinne) zugeführt;
der Schmelze wird nach der Einschmelzstation, aber vor oder in der
15 Skulleinrichtung ein Farbstoff zugeführt.

Fig. 1

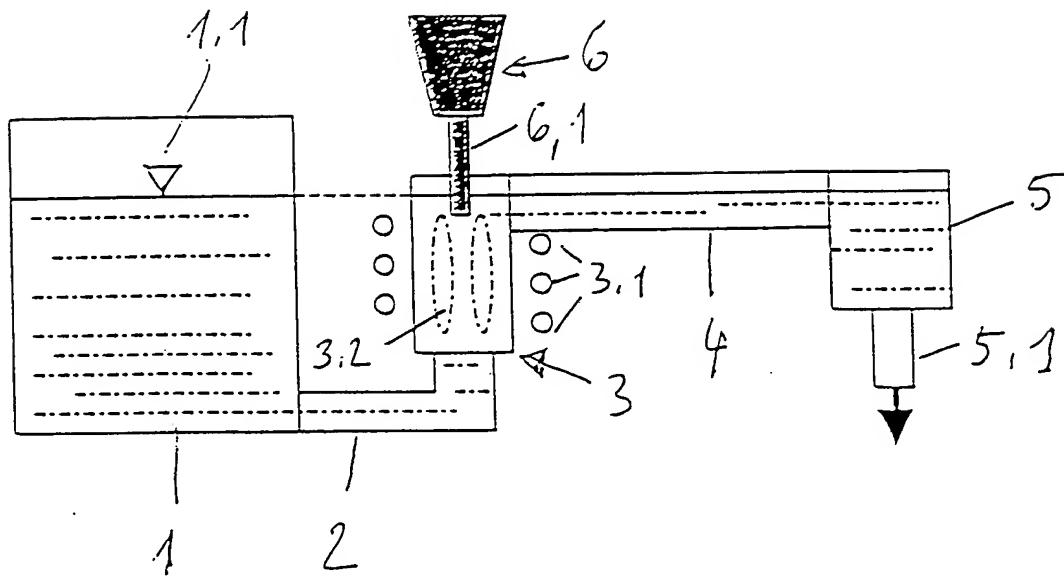


Fig. 2

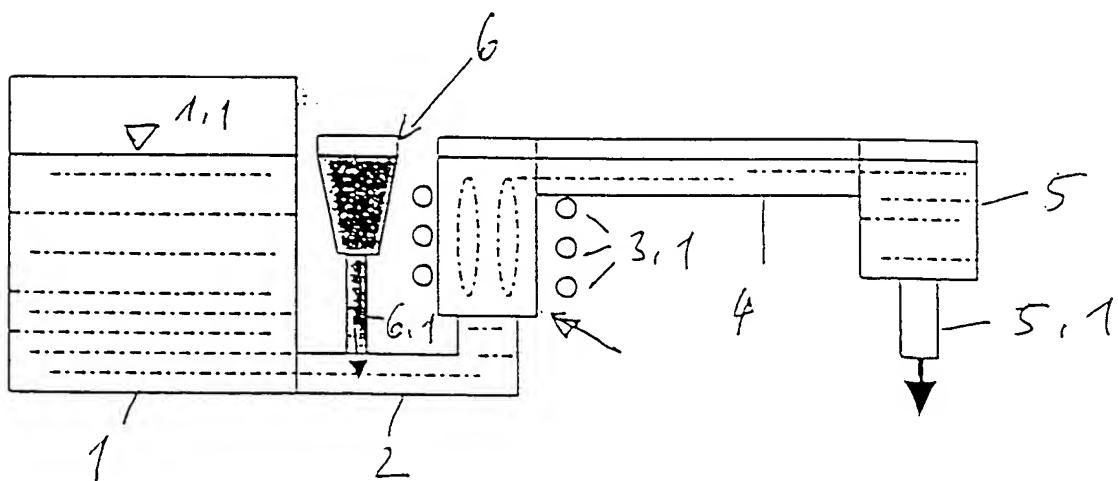


Fig. 3

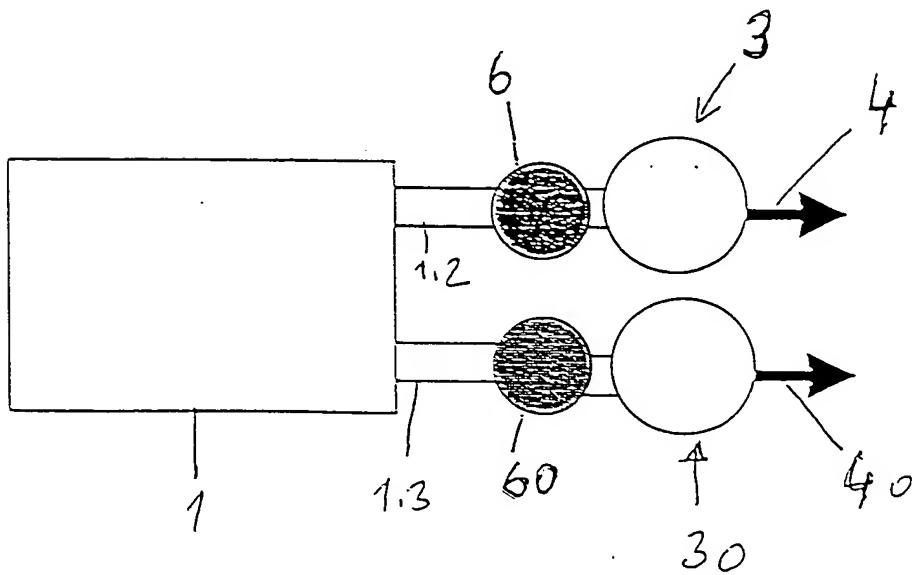
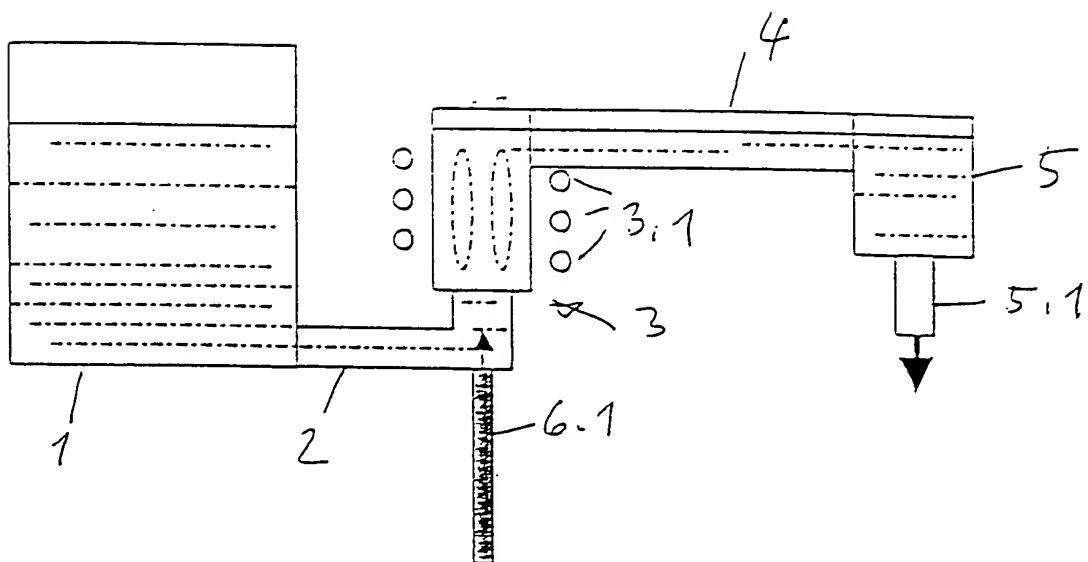


Fig. 4